



AUSLEGESCHRIFT 1 152 537

F 36971 IVc/39b

ANMELDETAG: 2. JUNI 1962
BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 8. AUGUST 1963

1

Die Herstellung von Kunststoffen aus höhermolekularen linearen oder verzweigten Polyhydroxylverbindungen, Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln bzw. Vernetzungsmitteln ist bekannt. Je nach Art der Komponenten, den angewandten Mengenverhältnissen und der Reihenfolge der Umsetzung können elastische Kunststoffe mit verschiedenen Härten und verschiedenem Eigenschaftsbild erhalten werden. Verwendet man als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen Polyester, so werden Kunststoffe mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften erhalten, die jedoch infolge der Verseifbarkeit der Estergruppen keine sehr hohe Hydrolysebeständigkeit aufweisen. Ersetzt man die Polyester durch Polyäther, wie beispielsweise Polypropylen- oder Polyäthylenglykoläther, so erhöht sich dadurch zwar die Hydrolysebeständigkeit der entstehenden Kunststoffe, die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Einreißfestigkeit und die Zerreißfestigkeit fallen dagegen stark ab.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man homogene Urethangruppen aufweisende Kunststoffe auf der Grundlage von Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von mindestens 800, Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- bzw. Vernetzungsmitteln sowie Polymerisaten unter Formgebung mit vorzüglichen mechanischen Eigenschaften erhält, wenn man als Polyhydroxylverbindungen solche modifizierte verwendet, in denen vorher Polymerisate oder Mischpolymerisate aus polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen in situ unter Pfropfpolymerisatbildung mit der Polyhydroxylverbindung hergestellt worden sind.

Es ist bekannt, Vinylpolymere getrennt den Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Kunststoffen zuzusetzen. Erfindungsgemäß werden aber die Polymerisate in dem Polyalkylenglykoläther in situ hergestellt. Es ist ferner bekannt, Mischpolymerisate aus Allylalkohol und Styrol mit freien Hydroxylgruppen als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Urethangruppen enthaltenden Kunststoffen einzusetzen. Diese sind jedoch zwangsläufig bezüglich der Hydroxylgruppen verzweigt und lassen sich zur Herstellung elastischer Produkte nicht einsetzen. Überhaupt haben derartige Mischpolymerisate den Nachteil, daß sich Verzweigungsgrad sowie Zahl und Anordnung der Hydroxylgruppen, die mit dem Polyisocyanat in Reaktion treten, nicht unabhängig voneinander variieren lassen.

Die Verfahrensprodukte besitzen vor allem eine verbesserte Einreißfestigkeit und Festigkeit. Bei Ver-

Verfahren zur Herstellung
von homogenen, Urethangruppen
aufweisenden Kunststoffen

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Dr. Wulf von Bonin, Dr. Erwin Müller, Leverkusen,
und Dr. Dr. h. c., Dr. e. h., Dr. h. c., Dr. h. c., Dr. e. h.
Otto Bayer, Leverkusen-Bayerwerk,
sind als Erfinder genannt worden

2

wendung von modifizierten Polypropylenglykoläthern wird beispielsweise die Einreißfestigkeit der daraus erhaltenen Kunststoffe um das Zwei- bis Dreifache erhöht. Weiterhin erfolgt eine Zunahme der Festigkeit und der Härte.

Die Härte der Polyurethankunststoffe wird bekanntlich durch das Mengenverhältnis zwischen der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung, dem niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel und dem Diisocyanat bestimmt. Sie nimmt mit steigenden Mengen an Diisocyanat und Kettenverlängerungsmittel zu. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der modifizierten Polyhydroxylverbindungen werden schon durch Anwendung der üblichen Mengen an Diisocyanat und Kettenverlängerungsmittel Produkte mit hoher Härte erhalten. Weiterhin besitzen die Verfahrensprodukte eine erhöhte Quellbeständigkeit gegenüber Lösungsmitteln, und schließlich sei noch auf die Alterungsschutzwirkung hingewiesen, die derartige modifizierte Polyhydroxylverbindungen den entstehenden Kunststoffen verleihen.

Zur Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Ausgangsmaterials kommen neben den Polyester als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen besonders Polyäther wie Polyäthylenglykoläther, Poly-1,4-butylenglykoläther oder insbesondere Poly-

propylenglykoläther, sowie Polymischäther in Frage. Bei Verwendung der hydrophilen, jedoch modifizierten Polyäthylenglykoläther wird durch die Modifizierung eine zusätzliche Hydrophobierung erreicht.

Die erfindungsgemäß als Ausgangsmaterial zu verwendenden modifizierten Polyhydroxylverbindungen werden dadurch erhalten, daß man in der Polyhydroxylverbindung polymerisierbare ungesättigte Verbindungen löst und anschließend unter Zusatz radikalbildender Initiatoren polymerisiert.

Die in situ hergestellten Polymerisate sind in den Polyhydroxylverbindungen zum Teil als Homopolymerisate gelöst oder suspendiert enthalten. Es liegen jedoch auch Pfropfpolymerisate vor.

Als polymerisierbare ungesättigte Verbindungen kommen hierbei solche Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere polymerisierbare Doppelbindungen enthalten. Beispielfhaft seien genannt: Vinylaromaten, wie Styrol, Olefinkohlenwasserstoffe, Vinylester, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid. Auch (Meth-)Acrylsäure oder deren Derivate, wie Methylmethacrylat, Äthylacrylat oder Acrylnitril, sind hierfür geeignet. Die Verwendung von Polyvinylverbindungen, wie Triallylcyanurat oder Glykoldimethacrylat, ist ebenfalls möglich. Weiterhin sind auch solche Verbindungen geeignet, die noch reaktive, mit Isocyanaten oder anderen Verbindungen reagierende Gruppen enthalten, wie beispielsweise Methacrylamid, Methacrylamid-N-methylolallyläther, Methacrylamid-N-methylolallyläther, Acrylsäure- β -hydroxyäthylester oder Acrylsäureallylester. Die ungesättigten Verbindungen können rein oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden. Vinylacetat, Vinylchlorid, Methylmethacrylat, Methacrylamid oder Styrol sowie besonders Acrylnitril seien hervorgehoben.

Zur Modifizierung der Polyhydroxylverbindungen werden in diesen 1 bis 60 Gewichtsprozent, bevorzugt 5 bis 30 Gewichtsprozent an Vinylverbindungen gelöst und nach Zusatz des Polymerisationsinitiators, gegebenenfalls unter Ausschluß von Luftsauerstoff, unter Rühren zur Polymerisation gebracht.

Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich die üblicherweise verwendeten Radikalbildner, wie beispielsweise Peroxyde vom Typ Lauroylperoxyd, Benzoylperoxyd oder Dicumylperoxyd, oder stickstoffhaltige Substanzen, Azodiisobutyronitril. Auch Redoxsysteme, wie Benzoylperoxyd-Dimethyltoluidin, können verwendet werden. Desgleichen kommt die Initiierung mit Hilfe energiereicher Strahlen in Betracht. Die Radikalbildner werden in Mengen von 0,01 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die polymerisierbare Vinylverbindung, eingesetzt.

Am zweckmäßigsten wird der Polymerisationsinitiator in der Vinylverbindung gelöst und diese Lösung mit der Polyhydroxylverbindung vereinigt, homogenisiert und durch Erwärmen unter Luftausschluß polymerisiert. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, die Arbeitsweise zu variieren und den Erfordernissen des einzelnen Falles anzugleichen.

Als Polyisocyanate sind bevorzugt Diisocyanate zu nennen, wie z. B. n-Butylendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat, p-Xylylendiisocyanat, 4,4'-Dimethyl-1,3-xylylendiisocyanat, Cyclohexylen-4,4'-diisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 1-Alkylphenylen-

2,4-diisocyanat, 3-(α -Isocyanatoäthyl)-phenylisocyanat, 1-Alkylphenylen-2,6-diisocyanat, 2,6-Diäthylphenylen-1,4-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenyl-dimethylmethan-4,4'-diisocyanat oder Naphthyl-1,5-diisocyanat, auch tri- oder multifunktionelle Isocyanate können mitverwendet werden, z. B. 2,4,6-Triisocyanatotoluol.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden modifizierten Polyhydroxylverbindungen können nach verschiedenen bekannten Verfahren mit Polyisocyanaten und Kettenverlängerungs- bzw. Vernetzungsmitteln in hochwertige Kunststoffe übergeführt werden. Man kann beispielsweise die höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit einem Überschuß an Diisocyanaten umsetzen und dann niedermolekulare Verbindungen, wie beispielsweise Glykole, Diamine, oder Wasser in einem solchen Mengenverhältnis zusetzen, daß nach der Umsetzung noch NCO-Gruppen vorhanden sind, die für die Vernetzung zur Verfügung stehen. Auf diese Weise können Formkörper gegossen werden, die beim Nachheizen verfestigen und ihre endgültigen Eigenschaften annehmen. Verzichtet man auf eine längere Nachheizzeit nach dem Gießprozeß, so entstehen Produkte, die unter Feuchtigkeitsausschluß gelagert zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt thermoplastisch verformt werden können. Auf diese Weise können ebenfalls Produkte mit verschiedenen Härtegraden und hochelastischen Eigenschaften erhalten werden.

Wählt man die Mengenverhältnisse zwischen der höhermolekularen Polyhydroxylverbindung, den niedermolekularen bifunktionellen Kettenverlängerungsmitteln und dem Diisocyanat derart, daß nach der Umsetzung noch Hydroxylgruppen vorhanden sind, so entstehen lagerfähige thermoplastische Produkte, die sich auf der Walze verarbeiten lassen, und beispielsweise nach Zugabe von weiterem Diisocyanat, insbesondere dimerem Toluylendiisocyanat, wobei sie in den vernetzten, elastischen Zustand übergehen.

Die lagerfähigen, Hydroxylgruppen enthaltenden Produkte können nicht nur mit Diisocyanaten, sondern auch beispielsweise mit Schwefel, Peroxyden oder Formaldehyd vernetzt werden. Zweckmäßig ist dabei, daß die Hydroxylgruppen enthaltenden Kettenkomponenten eingebaut enthalten, die mit den genannten Verbindungen unter Vernetzung reagieren können. Diese Komponenten werden zweckmäßigerweise mittels einer niedermolekularen, bifunktionellen Hydroxylverbindung eingebaut.

So erhält man beispielsweise durch Umsetzung der höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit Glycerinmonoallyläther und Diisocyanaten Produkte, die mit Schwefel vernetzbar sind. Beim Ersatz des Glycerinmonoallyläthers durch m-Dioxäthyltoluidin oder durch N,N'-Bismethyl-bis- β -hydroxyäthyl-4,4'-diaminodiphenylmethan werden Produkte erhalten, die mit Formaldehyd vernetzbar sind. Verwendet man als Diisocyanat das 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, so entstehen Produkte, die mit Peroxyden vernetzbar sind.

Beispiel 1

In 200 g einer aus einem linearen Polypropylen-glykoläther und Acrylnitril erhaltenen Polyhydroxylverbindung (20% Acrylnitril; OH-Zahl 45) werden nach dem Entwässern bei 130° C/12 mm 60 g 1,5-Naphthylendiisocyanat eingerührt. Die Tempera-

tur steigt auf 137° C an. Nach etwa 15 Minuten werden 16,5 g Butandiol-1,4 in die Schmelze eingerührt, dann gießt man die homogene Masse in Formen. Nach 24stündigem Nachheizen bei 100° C wird ein Material mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Zugfestigkeit, DIN 53 504	192 kg/cm ²
Bruchdehnung, DIN 53 504	305 %
Bleibende Dehnung, DIN 53 504	52 %
Einreißfestigkeit, DIN 53 515	69 kg/cm
Shore-Härte A, DIN 53 505	96
Stoßelastizität, DIN 53 512	54 %

Ein unter den gleichen Versuchsbedingungen und Mengenverhältnissen erhaltenes Produkt, das aus einem linearen Polypropylenglykoläther (OH-Zahl 45; ohne Acrylnitril) erhalten wurde, zeigt folgende Werte:

Zugfestigkeit	111 kg/cm ²
Bruchdehnung	255 %
Bleibende Dehnung	17 %
Einreißfestigkeit	23 kg/cm
Shore-Härte A	92
Stoßelastizität	46 %

Beispiel 2

Nach den im Beispiel 1 angegebenen Versuchsbedingungen wurden 200 g einer aus einem linearen Polypropylenglykoläther und Acrylnitril hergestellten Polyhydroxylverbindung (OH-Zahl 44; 25 % Acrylnitril) mit 36 g 1,5-Naphthylendiisocyanat und 6,2 g Butandiol-1,4 umgesetzt. Das erhaltene Material hat folgende mechanische Eigenschaften:

Zugfestigkeit	145 kg/cm ²
Bruchdehnung	390 %
Bleibende Dehnung	44 %
Einreißfestigkeit	37 kg/cm
Shore-Härte A	94
Stoßelastizität	54 %

Beispiel 3

In 200 g einer aus einem linearen Polypropylenglykoläther und Acrylnitril erhaltenen Polyhydroxylverbindung (20 % Acrylnitril; OH-Zahl 39) werden nach dem Entwässern bei 130° C/12 mm 80 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat eingerührt. Man hält die Temperatur etwa 20 Minuten auf 130 bis 140° C und gibt dann 20,8 g Butandiol-1,4 hinzu. Nun wird die homogene Schmelze in Formen gegossen. Nach 24stündigem Nachheizen bei 100° C wird ein Material mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Zugfestigkeit	132 kg/cm ²
Bruchdehnung	340 %
Bleibende Dehnung	2 %
Einreißfestigkeit	65 kg/cm
Shore-Härte A	92
Stoßelastizität	42 %

Ein unter den gleichen Versuchsbedingungen und Mengenverhältnissen erhaltenes Produkt, das aus einem linearen Polypropylenglykoläther (OH-Zahl 44; ohne Acrylnitril) erhalten wurde, ist eine ver-

formbare wachsartige Masse, deren mechanische Eigenschaften nicht gemessen werden konnten.

Beispiel 4

Nach den im Beispiel 1 angegebenen Versuchsbedingungen werden 200 g einer aus einem linearen Polypropylenglykoläther und Acrylnitril (20 % Acrylnitril) hergestellten Polyhydroxylverbindung mit 50 g p-Phenylendiisocyanat und 20 g 2,3-Butandiol umgesetzt. Das erhaltene Material hat folgende mechanische Eigenschaften:

Zugfestigkeit	133 kg/cm ²
Bruchdehnung	360 %
Bleibende Dehnung	37 %
Einreißfestigkeit	49 kg/cm
Shore-Härte A	91
Stoßelastizität	42 %

Ein unter den gleichen Versuchsbedingungen und Mengenverhältnissen erhaltenes Produkt, das aus einem linearen Polypropylenglykoläther (OH-Zahl 44; ohne Acrylnitril) erhalten wurde, zeigt folgende Werte:

Zugfestigkeit	94 kg/cm ²
Bruchdehnung	360 %
Bleibende Dehnung	23 %
Einreißfestigkeit	23 kg/cm
Shore-Härte A	91
Stoßelastizität	54 %

Beispiel 5

Unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen werden 200 g einer aus einem linearen Polyäthylenglykoläther und 20 % Acrylnitril hergestellten Polyhydroxylverbindung (OH-Zahl 55) mit 60 g 1,5-Naphthylendiisocyanat und 14 g 1,4-Butandiol umgesetzt. Das erhaltene Material hat folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit	119 kg/cm ²
Bruchdehnung	170 %
Bleibende Dehnung	19 %
Einreißfestigkeit	49 kg/cm
Shore-Härte A	97
Stoßelastizität	53 %

Beispiel 6

Unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen werden 200 g einer aus Äthylenglykol, 1,4-Butandiol und Adipinsäure hergestellten Polyesters und 20 % Acrylnitril erhaltenen Polyhydroxylverbindung (OH-Zahl 51) mit 60 g 1,5-Naphthylendiisocyanat und 14 g Butandiol-1,4 umgesetzt. Das erhaltene Material hat folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit	220 kg/cm ²
Bruchdehnung	280 %
Bleibende Dehnung	21 %
Struktur	69 kg abs. (4 mm)
Shore-Härte A	98
Stoßelastizität	41 %

Beispiel 7

Unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen werden 200 g einer aus einem linearen Polypropylenglykoläther und 10 % Vinylacetat erhaltenen Polyhydroxylverbindung (OH-Zahl 56) mit 60 g 1,5-

Naphthylendiisocyanat und 14,6 g Butandiol-1,4 umgesetzt. Das erhaltene Material hat folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit	130 kg/cm ²	5
Bruchdehnung	265 %	
Bleibende Dehnung	15 %	
Struktur	40 kg abs. (4 mm)	
Shore-Härte A	94	
Stoßelastizität	51 %	10

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von homogenen, Urethangruppen aufweisenden Kunststoffen auf 15

der Grundlage von Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von mindestens 800, Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- bzw. Vernetzungsmitteln sowie Polymerisaten unter Formgebung, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyhydroxylverbindung solche modifizierte verwendet werden, in denen vorher Polymerisate oder Mischpolymerisate aus polymerisierbaren ungesättigten Verbindungen in situ unter Pfropfpolymerisatbildung mit der Polyhydroxylverbindung hergestellt worden sind.

In Betracht gezogene Druckschriften:

USA.-Patentschrift Nr. 2 850 424;
britische Patentschrift Nr. 851 668.

PATENT SPECIFICATION

987,618

NO DRAWINGS.

987,618



Date of Application and filing Complete Specification:
April 17, 1963. No. 15130/63.

Application made in Germany (No. F36971 IVc(39b) on
June 2, 1962.

Complete Specification Published: March 31, 1965.

© Crown Copyright 1965.

Index at Acceptance—C3 R(32D1, 32D2, 32D3, 32D4, 32D5, 32D6, 32E2, 32E3, 32E4, 32E7, 32E9, 32G2); C3 G(1B1, 1CX, 2A, 2B, 2C, 2D, 2X, 3A2, 3A4, 3C2, 4A).

Int. Cl.:—C 08 g /C 08 f.

COMPLETE SPECIFICATION.

A Process for the Production of Homogenous or Non-Porous Polyurethane Plastics.

SPECIFICATION NO. 987,618

The inventors of this invention in the sense of being the actual devisers thereof within the meaning of Section 16 of the Patents Act, 1949 are:—Wulf von Bonin, Goetheplatz 9, Leverkusen, Germany; Erwin Müller, Driescher Hecke 14, Leverkusen, Germany; Otto Bayer, Carl-Rumpf-Strasse 79, Leverkusen-Bayerwerk, Germany; all of German nationality.

THE PATENT OFFICE

D 37406/16

- plastics by a casting technique, in which
15 a hydroxy group-containing polyester prepared from a polycarboxylic acid and a polyhydric alcohol is reacted under substantially anhydrous conditions in a first step to prepare an isocyanato-terminated prepolymer which is subsequently reacted
20 in a second step with a cross-linking agent and/or chain extending agent to prepare the polyurethane plastic. When polyesters are used in this reaction, synthetic plastics having outstanding mechanical properties are obtained. When the polyesters are replaced by polyhydric polyalkylene ethers, such as polyethylene ether glycol, the resulting castings do not always have
25 satisfactory physical properties. They suffer more particularly from a loss in mechanical properties, especially tensile strength and resistance to further tearing. On the other hand, polyurethane plastics prepared from polyethers have less resistance to hydrolysis than the polyester-based polyurethane plastics. Heretofore, it has
35 been necessary to choose the polyols for the preparation of the polyurethane plastic with regard to whether one preferred high ethylenically unsaturated polymerisable compound and effecting polymerisation of
55 the monomer. The improved non-porous polyurethane plastic obtained has both good mechanical properties and good resistance to hydrolysis, an improved tear strength and improved tensile strength, an improved resistance to hydrolysis and an improved resistance to tearing and stretching.
60 It is possible, in accordance with the invention to prepare any type of non-porous polyurethane plastic including both thermosetting castings and thermoplastic types. The thermosetting castings are prepared by reacting an excess of an organic polyisocyanate (calculated on the free —OH groups present) with the modified polyether and then reacting the resulting prepolymer with a cross-linking agent, such as, a low molecular weight polyhydric alcohol (e.g., butane-1,4-diol). The thermoplastic types, including millable gums and moulding resins are prepared using an excess of polyol or polyisocyanate, respectively, and sometimes initially including the cross-linking agent to prepare a resin suit-
70 75 80

PATENT SPECIFICATION

987,618

NO DRAWINGS.

987,618



Date of Application and filing Complete Specification:
April 17, 1963. No. 15130/63.

Application made in Germany (No. F36971 IVc/39b) on
June 2, 1962.

Complete Specification Published: March 31, 1965.

© Crown Copyright 1965.

Index at Acceptance—C3 R(32D1, 32D2, 32D3, 32D4, 32D5, 32D6, 32E2, 32E3, 32E4, 32E7, 32E9, 32G2); C3 G(1B1, 1CX, 2A, 2B, 2C, 2D, 2X, 3A2, 3A4, 3C2, 4A).

Int. Cl.:—C 08 g /C 08 f.

COMPLETE SPECIFICATION.

A Process for the Production of Homogenous or Non-Porous Polyurethane Plastics.

We, **FARBENFABRIKEN BAYER AKTIEN-GESELLSCHAFT** of **Leverkusen-Bayerwerk**, Germany, a body corporate organised under the laws of Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

10 This invention relates to a process for the production of homogeneous or non-porous elastomeric polyurethane plastics.

It is known to prepare polyurethane plastics by a casting technique, in which 15 a hydroxy group-containing polyester prepared from a polycarboxylic acid and a polyhydric alcohol is reacted under substantially anhydrous conditions in a first step to prepare an isocyanato-terminated prepolymer which is subsequently reacted 20 in a second step with a cross-linking agent and/or chain extending agent to prepare the polyurethane plastic. When polyesters are used in this reaction, synthetic plastics having outstanding mechanical properties are obtained. When the polyesters 25 are replaced by polyhydric polyalkylene ethers, such as polyethylene ether glycol, the resulting castings do not always have satisfactory physical properties. They suffer more particularly from a loss in mechanical properties, especially tensile strength and resistance to further tearing. 30 On the other hand, polyurethane plastics prepared from polyethers have less resistance to hydrolysis than the polyester-based polyurethane plastics. Heretofore, it has been necessary to choose the polyols for the preparation of the polyurethane plastic 35 with regard to whether one preferred high

resistance to hydrolysis or high mechanical properties. It was not possible to achieve improvement in both categories with a single polyol.

The present invention provides a process 45 for the production of a substantially non-porous polyurethane plastic, which comprises reacting an organic polyisocyanate under substantially anhydrous conditions with an intermediate product having 50 free hydroxyl groups, said intermediate product having been prepared by mixing a polyhydric polyalkylene ether with an ethylenically unsaturated polymerisable compound and effecting polymerisation of 55 the monomer.

The improved non-porous polyurethane plastic obtained has both good mechanical properties and good resistance to hydrolysis, an improved tear strength and improved tensile strength, an improved resistance to hydrolysis and an improved resistance to tearing and stretching. 60

It is possible, in accordance with the invention to prepare any type of non-porous polyurethane plastic including both 55 thermosetting castings and thermoplastic types. The thermosetting castings are prepared by reacting an excess of an organic polyisocyanate (calculated on the free —OH groups present) with the modified poly- 70 ether and then reacting the resulting prepolymer with a cross-linking agent, such as, a low molecular weight polyhydric alcohol (e.g., butane-1,4-diol). The thermoplastic types, including millable gums and 75 moulding resins are prepared using an excess of polyol or polyisocyanate, respectively, and sometimes initially including the cross-linking agent to prepare a resin suit- 80

able for further processing which has either free hydroxyl groups or free —NCO groups.

Any polyhydric polyalkylene ether modified with an ethylenically unsaturated polymerisable compound may be used. 5
Ethylenically unsaturated polymerisable compounds having a molecular weight of up to 500 are preferred.

10
15
20
25
Polymers produced *in situ* from the ethylenically unsaturated compounds are dissolved or suspended in the polyhydric polyalkylene ethers, which are preferably polyalkylene ether glycols. The polymers usually are homopolymers, though it is also possible to use graft copolymers, such as those disclosed in U.S.A. Specification No. 3,033,841, U.K. Specification No. 874,130, or German Specifications Nos. 1,077,430, 1,105,179, 1,084,917 and 1,111,394. It is surprising that such graft polymers and mixtures of ethylenically unsaturated polymerisable compounds with polyhydric polyalkylene ethers produce cellular polyurethane plastics having improved physical properties and particularly breaking elongation, tensile strength, and a resistance to ageing.

30
35
40
45
50
Any polyhydric polyalkylene ether containing the polymers of the unsaturated polymerisable compound dissolved therein or having the reaction product of an ethylenically unsaturated polymerisable compound bonded thereto may be used. Any ethylenically unsaturated polymerisable compound containing one or more polymerisable double bonds may be used, for example aromatic vinyl compounds (such as, styrene) olefinic hydrocarbons (such as, ethylene, propylene, butyl-1-ene, hex-2-ene, hexa-1,4-diene, buta-1,3-diene and pent-3-ene); vinyl esters (such as vinyl acetate and vinyl propionate); vinyl halides (such as vinyl chloride) vinylidene chloride, acrylic acid, methacrylic acid, and derivatives thereof (such as methacrylates acrylates and acrylonitrile) polymerisable compounds, such as, triallyl cyanurate and glycol dimethyl acrylate. The ethylenically unsaturated monomers may be used alone or mixed with one another.

55
60
65
Any polyhydric polyalkylene ether may be used in admixture with these ethylenically unsaturated polymerisable compounds but it is preferred to use substantially linear polyalkylene ether glycols which preferably have a molecular weight of from 400 to 5000, (especially from 500 to 2000) and a hydroxyl content of from 0.5 to 15 per cent. The polyhydric polyalkylene ethers are obtained by condensation of alkylene oxides, for example ethylene oxide, propylene oxide, 1,2- and 1,3-butylene oxide, styrene oxide, epichlorohydrin and tetrahydrofuran. These alkylene oxides may be polymerised by the addition of an

initiator in accordance with procedures well known in the art or they may be condensed with polyhydric alcohols or amines, such as ethylene glycol, propylene-1,2-glycol, trimethylolpropane, butane-1,4-diol, 70
butane-1,2,4-triol, glycerine, sorbitol, sucrose, glucose, alpha-methyl-D-glucoside, pentaerythritol, castor oil, ethanol amine, diethanol amine, triethanol amine, aniline, tolylene-2,4-diamine, tolylene-2,6-diamine, 75
4,4'-methylene dianiline and alkylene diamines, such as ethylene diamine, tetramethylene diamine and hexamethylene diamine. Mixtures of branched polyhydric polyalkylene ethers of the various types also be used. Moreover, it is possible to use prepolymers derived from the polyhydric polyalkylene ethers set forth above which have been reacted with less than a stoichiometrically equivalent amount of a reactive group to prepare compounds containing, inter alia, urethane groups and ester groups. Examples are the reaction product of tolyene diisocyanate with an excess (calculated on the —NCO groups) of 80
90
95
a low molecular weight polypropylene ether glycol or the reaction product thereof with a dicarboxylic acid, such as adipic acid. A suitable toluylene diisocyanate for this purpose is a mixture of 80 per cent 2,4- and 20 per cent 2,6-toluylene diisocyanate and a preferred polypropylene ether glycol is one having a molecular weight of about 425.

100
105
110
115
120
125
130
The modification of the polyhydric polyalkylene ether can be carried out in a straight-forward manner by dissolving the ethylenically unsaturated polymerisable compound in the polyhydric polyalkylene ether, preferably in an amount of 1 to 60 per cent by weight and most preferably from 1 to 30 per cent by weight and then bringing about polymerisation of the ethylenically unsaturated compound while it is mixed with the polyhydric polyalkylene ether. It is desirable to carry out the polymerisation in the absence of oxygen but is not necessary to carry out the reaction in the absence of air even though this, too, is desirable. The initiation of the polymerisation reaction is begun with the usual and conventional radical formers, such as peroxides, (for example, lauroyl peroxides, benzoyl peroxide and dicumyl peroxide) as well as nitrogen containing initiators, such as, azodiisobutyronitrile. Redox systems may also be used, such as, benzoyl peroxide-dimethyl toluidine and polymerisation systems utilising metal ions as catalysts, such as, ferrous-ferric iron systems. Moreover, initiation of the polymerisation may be effected with high energy radiation. The radical formers may be used in any suitable amount but it is preferred to use from 0.01 to 15 per cent by

weight and preferably from 0.1 to 5 per cent by weight calculated on the weight of the polymerisable vinyl compound. Any order of addition may be used but it is convenient to dissolve the polymerisation initiator in the ethylenically unsaturated compound (e.g. vinyl compound) and then combine this mixture with the polyhydric polyalkylene ether which is then homogenised and polymerised by heating, preferably in the absence of air. Occasionally, it may be desirable to filter off some polymer agglomerates which are formed in the reaction mixture before the polyhydric polyalkylene ether containing the polymerisate is reacted with an organic polyisocyanate.

As stated above, these polyhydric polyalkylene ethers containing the polymerisate may be used either alone or mixed with other organic compounds containing active hydrogen containing groups as determined by the Zerewitinoff method. Any of the latter type may be used, such as linear or branched polyesters (including polyester amides), unmodified polyhydric polyalkylene ethers or reaction products of amino alcohols, diamines or hydroxyamines with alkylene oxides or carboxylic acids. Particularly suitable polyesters are those based on polyhydric alcohols, such as, ethylene glycol propylene-1,3-glycol, butane-1,4-diol, glycerine, trimethylolpropane, hexane-1,2,6-triol, pentaerythritol, sorbitol, and dipentaerythritol, polycarboxylic acids (such as adipic acid, sebacic acid, succinic acid, benzene-1,4-dicarboxylic acid and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid). Suitable polyester amides can be prepared by reacting amino alcohols with the aforementioned polycarboxylic acids or by reaction thereof with mixtures of amines and polyhydric alcohols. Any amino alcohol may be used, such as ethanol amine or propanol amine. Any diamine may be used, such as ethylene diamine, propylene diamine, toluylene diamines, (such as, toluylene-2,4-diamine) and hydroxy amines, such as diethanol amines. Another way to make polyester amides is to include in the reaction mixture leading to the production of a polyester some amino carboxylic acid, for example, alanine. The polyesters, or polyester amides may contain hetero atoms, (such as those obtained by including thiodiglycol in the reaction components), or double or triple bonds (such as those obtained by using ethylenically or acetylenically unsaturated compounds, for example, hex-3-ene-1,6-diol and hex-3-yne-1,6-diol. In addition, saturated or unsaturated fatty acids and hydroxy acids may be included in the reaction mixture, for example, oleic acid or propionic acid, as well as fatty alcohols, such as lauryl alcohol.

The unmodified polyhydric polyalkylene ethers set forth above may also be used in admixture with modified polyhydric polyalkylene ethers.

Any organic polyisocyanate and preferably an organic diisocyanate may be used for the preparation of the polyurethane plastics of the invention. Examples are ethylene diisocyanate, ethylidene diisocyanate, propylene-1,2-diisocyanate, cyclohexylene-1,2-diisocyanate, *m*-phenylene diisocyanate, toluylene-2,4-diisocyanate, toluylene-2,6-diisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate, 3,3'-dimethoxy-4,4'-biphenylene diisocyanate, 3,3'-diphenyl-4,4'-biphenylene diisocyanate, 4,4'-biphenylene diisocyanate, 3,3'-dichloro-4,4'-biphenyl diisocyanate, *p,p'*-triphenylmethane triisocyanate, naphthalene-1,5-diisocyanate, furfurylidene diisocyanate or polyisocyanates in a blocked or temporarily inactive form, such as, the bis-phenyl carbamates of toluylene-2,4- or 2,6-diisocyanate, *p,p'*-diphenylmethane-diisocyanate, *p*-phenylene diisocyanate and naphthalene-1,5-diisocyanate. It is preferred to use aromatic diisocyanates and the commercially available mixture of toluylene diisocyanates which contain 80 per cent of toluylene-2,4-diisocyanate and 20 per cent of toluylene-2,6-diisocyanate or diphenylmethane-4,4'-diisocyanate is most preferred.

Any crude isocyanate may be used, for example, crude toluylene diisocyanate obtained by the phosgenation of a mixture of toluylene diamines or crude diphenyl methane isocyanates obtained by the phosgenation of crude diphenyl methane diamine. Crude diphenyl methane diamine is the reaction product of aniline and formaldehyde in the presence of HCl and contains some tri- and higher polyamines. A preferred unrefined or crude isocyanate is one having from 26 to 33 per cent free —NCO and an amine equivalent of 120 to 150, for example a product having 32 per cent free —NCO and an amine equivalent of 140. A specific crude isocyanate suitable for use in accordance with the present invention may be obtained by reacting 60 parts of aniline with 25 parts of formaldehyde (37 per cent aqueous) and 74 parts of NCl (30 per cent aqueous) at a temperature of 90° C. to 100° C. for 1.5 to 2 hours and then reacting this product with NaOH and separating out the crude amine. 100 parts of phosgene are then reacted with the crude amine until a product having an amine equivalent of 135 and containing 31 per cent free —NCO is obtained. The free excess phosgene and substantially all of the solvents used, if any, are then removed. When toluylene diisocyanates, for example, are produced by conventional phosgenation

of the corresponding diamines, a product containing 90 per cent of 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate and the balance a crude residue of imidazoles resulting in the phosgenation is obtained from the phosgenator. This product may also be used. It is preferred to phosgenate a mixture of ortho- and para-toluylene diamines. A specific product is the undistilled reaction mixture obtained by the phosgenation of 80 per cent 2,4- and 20 per cent 2,6-toluylene diamine containing 90 per cent of a mixture of about 80 per cent, 2,4- and 20 per cent 2,6-toluylene diisocyanate, and the balance being polymers incapable of accurate analysis.

Commercially available crude 4,4'-diphenyl methane diisocyanate having an assay of 90 per cent maximum, an amine equivalent of 141 maximum, 0.04 to 0.4 per cent by weight hydrolysable chloride, 0.1 to 0.6 per cent by weight total chloride and having a flash point of 430° F. may be used. As pointed out above, when toluylene diisocyanate, for example, is produced by conventional phosgenation of the corresponding diamine, a product containing about 90 per cent 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate is obtained from the phosgenator. Of course, the product from the phosgenator is subjected to distillation to remove the solvent so that a product having 90 per cent of 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate is obtained. The initial product from the phosgenator in most cases contains about 80 per cent by weight of solvent. The 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate may be mixed with any suitable amount of the residue obtained if the isocyanate is refined and then reconstituted. In this event, it is preferred to have at least 50 per cent of the refined isocyanate present. The crude polyisocyanate disclosed in U.S.A. Specification No. 2,950,307 can also be used.

The polyurethane plastics obtained according to the invention above may be either thermosetting or thermoplastic. The thermosetting materials are most commonly castings which are prepared by reacting an excess of an organic polyisocyanate in a first step with the modified polyether of the invention under substantially anhydrous conditions and then reacting the resulting isocyanato-terminated prepolymer in a second step with a cross-linking agent to prepare a thermosetting casting.

Any cross-linking agent may be used to cross link the isocyanato-terminated prepolymer including polyhydric alcohols (preferably glycols) polyamines, (preferably diamines) as well as the amino alcohols which contain only one primary hydroxyl group and one primary amino group. Any polyhydric alcohol may be used, for ex-

ample, ethylene glycol, propylene glycol, butane-1,4-glycol, butane-1,3-glycol, butane-2,3-glycol, trimethylolpropane and hexane-1,6-diol. Any polyamine may be used, such as ethylene diamine, propylene-1,3-diamine, butane-1,4-diamine, tri(amino-phenyl) methane and ethanolamine. The preferred polyhydric alcohols to be used as cross-linking agents are butane-1,4-diol and the bis(betahydroxyethyl ether) of hydroquinone.

In the preparation of thermoplastic polyurethane polymers of the invention, a slight excess of hydroxyl group-containing polyether can be reacted with an organic polyisocyanate on mills customarily used in the rubber industry to prepare a millable gum or one a slight excess of organic polyisocyanate can be reacted with the modified polyether and one of the cross-linking agents set forth above in order to prepare a moulding resin which may be later finally shaped under heat and pressure to prepare a thermosetting type of product. Thus, millable gums be prepared by reacting an excess of, for example a polypropylene ether glycol having a molecular weight of about 200 on a rubber mill with a monomeric organic polyisocyanate, such as, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate to prepare a gum which is then mixed with additional organic polyisocyanate, (such as the dimer of 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate) to prepare a final cross-linked polyurethane thermosetting resin. The moulding resins may be prepared by combining the polyalkylene ether glycol in which one of the ethylenically unsaturated monomers has been polymerised, together with a cross-linking agent, for example, butane-1,4-diol and an organic polyisocyanate, such as diphenyl-4,4'-methane diisocyanate at a —NCO:OH ratio within the range of from 1.01 to 2 and then interrupting the reaction by cooling it before it has gone to completion to prepare a sheet-like product which is subsequently ground to pieces suitable for moulding. The resulting moulding compound may then be used subsequently to prepare the polyurethane plastics by shaping the moulding compound under heat and pressure.

The products produced according to the invention are useful where these type of polyurethane plastics have been used heretofore, including, for example, the preparation of gear wheels, belts, shoe soles, heel lifts for ladies' shoes and artificial leather.

The following Examples in which the parts are by weight unless otherwise indicated, illustrate the invention:—

Example 1

200 grams of a polyhydroxy compound

(20% acrylonitrile; OH number 45) obtained from a linear polypropylene glycol ether and acrylonitrile were dehydrated at 130° C./12 millimetres Hg, and 60 grams of naphthylene-1,5-diisocyanate were incorporated therein by stirring. The temperature rose to 137° C. After 15 minutes, 16.5 grams of butane-1,4-diol were stirred into the melt and the homogeneous mixture was then poured into moulds. After a final period of heating of 24 hours at 100° C., a material was obtained which had the following properties:—

	Tensile strength ...	192 kilogram/cm ²
15	Breaking elongation ...	305%
	Permanent elongation	52%
	Resistance to further tearing ...	69 kilogram/cm
	Shore A hardness ...	96
20	Impact elasticity ...	54%

A product obtained under the same experimental conditions and with the same proportions, which product was obtained from a linear polypropylene glycol ether (OH number 45; without acrylonitrile), showed the following properties:—

	Tensile strength ...	111 kg/cm ²
	Breaking elongation ...	255%
	Permanent elongation	17%
30	Resistance to further tearing ...	23 kg/cm
	Shore hardness ...	92
	Impact elasticity ...	46%

Example 2

Using the same experimental conditions indicated in Example 1, 200 grams of a polyhydroxy compound (OH number 44: 25% acrylonitrile) prepared from a linear polypropylene glycol ether and acrylonitrile were reacted with 36 grams of naphthylene-1,5-diisocyanate and 6.2 grams of butane-1,4-diol.

The material obtained had the following mechanical properties:—

45	Tensile strength ...	145 kg/cm ²
	Breaking elongation ...	390%
	Permanent elongation	44%
	Resistance to further tearing ...	37 kg/cm
50	Shore A hardness ...	94
	Impact elasticity ...	54%

Example 3

200 grams of a polyhydroxy compound (20% acrylonitrile; OH number 39) obtained from a linear polypropylene glycol ether and acrylonitrile were dehydrated at 130° C./12 mm. and 80 grams of diphenyl methane-4,4'-diisocyanate were incorporated therein by stirring. The temperature

was kept for 20 minutes at 130—140° C. and then 20.8 grams of butane-1,4-diol were added. The homogeneous melt was then poured into moulds. After a final period of heating of 24 hours at 100° C., a material was obtained which had the following properties:—

	Tensile strength ...	132 kg/cm ²
	Breaking elongation ...	340%
	Permanent elongation	2%
	Resistance to further tearing ...	65 kg/cm
	Shore A hardness ...	92
	Impact elasticity ...	42%

A product obtained under the same experimental conditions and with the same quantities, which product was obtained from a linear polypropylene glycol ether (OH number 44; without acrylonitrile) was deformable wax-like composition, the mechanical properties of which could not be measured.

Example 4

Using the same experimental conditions as in Example 1, 200 grams of a polyhydroxy compound prepared from a linear polypropylene glycol ether and acrylonitrile (20% acrylonitrile) were reacted with 50 grams of *p*-phenylene diisocyanate and 20 grams of butane-2,3-diol.

The material obtained had the following mechanical properties:—

	Tensile strength ...	133 kg/cm ²
	Breaking elongation ...	360%
	Permanent elongation	37%
	Resistance to further tearing ...	49 kg/cm
	Shore A hardness ...	91
	Impact elasticity ...	42%

A product obtained under the same experimental conditions and with the same quantities, which product was produced from a linear polypropylene glycol ether (OH number 44; without acrylonitrile) showed the following values:—

	Tensile strength ...	94 kg/cm ²
	Breaking elongation ...	360%
	Permanent elongation	23%
	Resistance to further tearing ...	23 kg/cm
	Shore A hardness ...	91
	Impact elasticity ...	54%

Example 5

Using the conditions indicated in Example 1, 200 grams of a polyhydroxy compound (OH number 55) prepared from a linear polyethylene glycol ether and 20% of acrylonitrile were reacted with 60 grams

of naphthylene-1,5-diisocyanate and 14 grams of butane-1,4-diol. The material obtained had the following properties:—

- | | | |
|---|-----------------------------------|------------------------|
| | Tensile strength ... | 119 kg/cm ² |
| | Breaking elongation ... | 170% |
| 5 | Permanent elongation | 19% |
| | Resistance to further tearing ... | 49 kg/cm |
| | Shore A hardness ... | 97 |
| | Impact elasticity ... | 53% |
- 10 *Example 6*
Using the conditions indicated in Example 1, 200 grams of polyhydroxy compound (OH number 51) obtained from a polyester prepared from ethylene glycol
- 15 butane-1,4-diol and adipic acid and 20% of acrylonitrile were reacted with 60 grams of naphthylene-1,5-diisocyanate and 14 grams of butane-1,4-diol. The material obtained had the following properties:—
- | | | |
|----|-------------------------|------------------------|
| 20 | Tensile strength ... | 220 kg/cm ² |
| | Breaking elongation ... | 280% |
| | Permanent elongation | 21% |
| | Structure ... | 69 kg.abs. (4 mm.) |
| | Shore A hardness ... | 98 |
| 25 | Impact elasticity ... | 41% |

Example 7

- Under the conditions indicated in Example 1, 200 grams of a polyhydroxy compound (OH number 56) obtained from a linear polypropylene glycol ether and containing 10% of vinyl acetate were reacted with 60 grams of naphthylene-1,5-diisocyanate and 14.6 grams of butane-1,4-diol. The material obtained had the following properties:—

- | | | |
|----|-------------------------|------------------------|
| | Tensile strength ... | 130 kg/cm ² |
| | Breaking elongation ... | 265% |
| | Permanent elongation | 15% |
| | Structure ... | 40 kg.abs (4 mm) |
| 40 | Shore A hardness ... | 94 |
| | Impact elasticity ... | 51%. |

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the production of a substantially non-porous polyurethane plastic, which comprises reacting an organic polyisocyanate under substantially anhydrous conditions with an intermediate

product having free hydroxyl groups, said intermediate product having been prepared by mixing a polyhydric polyalkylene ether with an ethylenically-unsaturated polymerisable compound and effecting polymerisation of the polymerisable compound.

2. A process as claimed in claim 1 wherein the organic polyisocyanate is diphenyl methane-4,4'-diisocyanate.

3. A process as claimed in claim 1 or claim 2, wherein the polyhydric polyalkylene ether is a polyalkylene ether glycol.

4. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein the polyhydric polyalkylene ether is polypropylene glycol having a molecular weight of from 500 to 2000.

5. A process as claimed in any of the preceding claims, wherein excess of the organic polyisocyanate (calculated on the free —OH groups present) is reacted with the polyhydric polyalkylene ether containing the polymerised ethylenically unsaturated polymerisable compound in a first step to prepare an isocyanato terminated prepolymer; and this isocyanato-terminated prepolymer is reacted with a crosslinking agent in a second step to prepare the polyurethane plastic.

6. A process as claimed in claim 5, wherein the crosslinking agent is a polyhydric alcohol.

7. A process as claimed in claim 6, wherein the polyhydric alcohol is butane-1,4-diol.

8. A process as claimed in any of the preceding claims wherein the ethylenically unsaturated polymerisable compound is vinyl chloride, acrylonitrile or vinyl acetate.

9. A process as claimed in claim 1, substantially as described with reference to any of the Examples.

10. Polyurethane plastics when produced by the process claimed in any of the preceding claims.

ELKINGTON & FIFE,
Chartered Patent Agents,
Bank Chambers,
329, High Holborn,
London, W.C.1.
Agents for the Applicants.